PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-008718

(43)Date of publication of application: 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/58 // H01M 6/16

(21)Application number: 2000-192566

(71)Applicant:

(72)Inventor:

MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing: 27.06.2000 **HIBARA AKIO**

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte having a long service life and a secondary battery using this nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: This electrolyte for lithium battery is composed of nonaqueous solvent including anhydride of sulfonic acid and carbonic acid and the electrolyte, and used for a nonaqueous electrolyte secondary battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-8718 (P2002-8718A)

(43)公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ			テーマ	コード(参考)
H01M	10/40		H01M 1	0/40		A. 8	5H024
	4/02			4/02]	D 5	5H029
	4/58		4/58			Ę	5H050
// H01M	6/16			6/16		A.	
			審查請求	未請求	請求項の数13	OL	(全 10 頁)
(21)出顧番号	+	特願2000-192566(P2000-192566)	(71) 出顧人	0000058 三井化等	87 学株式会社		
(22)出顧日		平成12年6月27日(2000.6.27)			F代田区麓が関	三丁目	2番5号

(72)発明者 桧原 昭男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(74)代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いた二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池寿命に優れた非水電解液およびそれ を用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む 非水溶媒と電解質とからなるリチウム電池用電解液。お よびこの電解液を用いた非水電解液二次電池。 1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表わされるスルホン酸 とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と電解質とからな ることを特徴とする非水電解液。

【化1】

よく、炭素数 $1\sim10$ の有機基である。また、 R^1 およ $\mathbf{C}\mathbf{R}^{2}$ は互いに結合していてもよい。)

【請求項2】スルホン酸とカルボン酸の無水物が下記一 般式(2)で表わされる化合物であることを特徴とする 請求項1に記載の非水電解液。

(化2)

$$R^3$$
 0
 0
 0
 0
 0
 0
 0

(式中 R^3 および R^4 は、同一であっても異なっていても よく、水素、ハロゲン、または炭素数が1~20、好ま しくは炭素数 $1 \sim 10$ の有機基である。また、 R^3 およ $\vec{U}R^4$ が互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項3】スルホン酸とカルボン酸の無水物が下記一 般式(3)で表わされる化合物であることを特徴とする 請求項1に記載の非水電解液。

【化3】

$$R^{6}$$
 R^{7}
 R^{8}
 0
 0
 0
 0
 0

(式中R⁵~R⁸は、同一であっても異なっていてもよ く、水素、ハロゲン、または炭素数1~10の有機基で ある。)

【請求項4】前記の非水溶媒が、前記一般式(1)で表 される化合物と、一般式(4a)または(4b)で表さ れる環状炭酸エステルから選ばれた少なくとも 1 種およ び/または鎖状炭酸エステルとを含むことを特徴とする 請求項1~3のいずれかに記載の非水電解液。

(化4)

$$0 = 0 = 0 = 0 = 0 = 0 = 0 = 0 = 0 = 0$$
(4a) (4b)

(式 (4 a) または (4 b) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、同一で あっても異なっていてもよく、水素原子、または炭素数 1~6のアルキル基である。)

2

【請求項5】前記一般式(4a)または(4b)で表さ れる環状炭酸エステルが、エチレンカーポネート、プロ ピレンカーポネート、ブチレンカーポネート、またはビ ニレンカーポネートのいずれかであることを特徴とする 請求項4に記載の非水電解液。

【請求項6】前記鎖状炭酸エステルが、ジメチルカーボ (式中 \mathbb{R}^1 および \mathbb{R}^2 は、同一であっても異なっていても 10 ネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカ ーポネートのいずれかであることを特徴とする請求項4 載の非水電解液。

> 【請求項7】スルホン酸とカルボン酸の無水物が、非水 溶媒全体に対して0.05~2重量%含まれていること を特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の非水電解

【請求項8】非水溶媒中の前記一般式(4 a) または (4b)で表される環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステ ルの重量比率が15:85~55:45であることを特 20 徴とする請求項4~6のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項9】電解質がリチウム塩であることを特徴とす る請求項1~8のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項10】フッ化水素を実質的に含むことを特徴と する請求項1~9のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項11】請求項1~10のいずれかに記載の非水 電解液を含む二次電池。

【請求項12】負極活物質として金属リチウム、リチウ ム含有合金、またはリチウムイオンのドープ・脱ドープ が可能な炭素材料、リチウムイオンのドープ・脱ドープ 30 が可能な酸化スズ、リチウムイオンのドープ・脱ドープ が可能な酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウムまた はリチウムイオンのドープ・脱ドープが可能なシリコ ン、のいずれかを含む負極と、正極活物質として遷移金 属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合 酸化物、導電性高分子材料、炭素材料またはこれらの混 合物のいずれかを含む正極と、請求項1~10のいずれ かに記載の非水電解液とを含むことを特徴とするリチウ ムイオン二次電池。

【請求項13】前記リチウムイオンのドープ・脱ドープ 40 が可能な炭素材料が、X線解析で測定した(002)面 における面間隔距離 (d002) が、0.340nm以 下であることを特徴とする請求項11に記載のリチウム イオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、充放電特性に優れた非水 電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。より詳 細には、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含むリチウ ム二次電池に適した非水電解液、およびそれを用いた二 50 次電池に関する。

3

[0002]

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電 圧でかつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性な どの信頼性も高いので、民生用電子機器の電源として広 く用いられている。

【0003】このような電池として非水電解液二次電池 があり、その代表的存在は、リチウムイオン二次電池で ある。それに用いられる非水溶媒として、誘電率の高い カーポネート化合物が知られており、各種カーポネート 化合物の使用が提案されている。また電解液として、プ 10 ロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの前 記高誘電率カーポネート化合物溶媒と、炭酸ジエチルな どの低粘度溶媒との混合溶媒に、LiBF4、LiPF6、 LiClO4、LiAsF6、LiCF3SO3、Li2SiF6な どの電解質を混合した溶液が用いられている。

【0004】一方で、電池の高容量化を目指して電極の 研究も進められており、リチウムイオン二次電池の負極 として、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が用い られている。特に黒鉛などの高結晶性炭素は、放電電位 が平坦であるなどの特徴を有していることから、現在市 20 販されているリチウムイオン二次電池の大半の負極とし て採用されている。

【0005】しかしながら、黒鉛などの髙結晶性炭素を 負極に用いる場合、電解液用の非水溶媒として、凝固点 の低い高誘電率溶媒であるプロピレンカーポネートや 1,2 - プチレンカーボネートを用いると、初回充電時 に溶媒の還元分解反応が起こり、活物質であるリチウム イオンの黒鉛への挿入反応が進行しにくくなり、その結 果、初回の充放電効率の低下や、電池の負荷特性の低下 が起こる。

【0006】このため、電解液に使用される高誘電率の 非水溶媒として、常温で固体ではあるものの、環元分解 反応が継続的に起こりにくいエチレンカーポネートをプ ロピレンカーボネートに混合することにより、非水溶媒 の還元分解反応を抑える試みがなされている。さらに還 元分解反応の抑制に加えて非水溶媒の粘度特性を改善す るため、低粘度溶媒との組み合わせ方を工夫したり、様 々な添加剤を加えたり、電解液中のプロピレンカーポネ ートの含有量を制限することなどが提案されている。

【0007】これらの対策により、電池の充放電特性の 向上が図られてきたが、さらに、例えば高温保存や充放 電サイクルを繰り返した場合の、微少な還元分解反応に 起因する電池の負荷特性の低下や電池容量の低下を改善 したり、また、低温特性をさらに向上する電解液が求め られている。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、負極上での 溶媒の分解反応が抑制され、高温保存を行なっても電池 の負荷特性の劣化が抑制される電解液を提供することを 目的とする。また、電池にすぐれた負荷特性及び低温特 50

性を与える非水電解液の提供を目的とする。さらに、こ の非水電解液を含む二次電池の提供を目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式 (1) で表わされるスルホン酸とカルポン酸の無水物を 含む非水溶媒と電解質とからなる非水電解液を提供す る。

【化5】

$$R^{1} \stackrel{0}{\searrow} 0 \stackrel{0}{\searrow} R^{2}$$
 (1)

(式中 R^1 および R^2 は、同一であっても異なっていても よく、炭素数 $1 \sim 10$ の有機基である。また、 R^1 およ びR²は互いに結合していてもよい。)

【0010】前記スルホン酸とカルボン酸の無水物が下 記一般式(2)で表わされる化合物である非水電解液は 本発明の好ましい態様である。

【化6】

$$R^3$$
 0
 0
 0
 0
 0
 0

(式中 R^3 および R^4 は、同一であっても異なっていても よく、水素、ハロゲン、または炭素数1~10の有機基 である。)

【0011】前記スルホン酸とカルボン酸の無水物が下 記一般式(3)で表わされる化合物である非水電解液は 本発明の好ましい態様である。

【化7】

$$R^{8}$$
 R^{8}
 R^{9}
 R^{9}

(式中 $R^5 \sim R^8$ は、同一であっても異なっていてもよ 40 く、水素、ハロゲン、または炭素数1~10の有機基で ある。)

【0012】前記の非水溶媒が、前記スルホン酸とカル ポン酸の無水物と、下記一般式(4a)または(4b) で表される環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エ ステルから選ばれた少なくとも1種とを含むものである 前記の非水電解液もまた本発明の好ましい態様である。

[化8]

$$0 = (4a)^{\frac{10}{8}} = 0 = (4b)^{\frac{11}{8}}$$

(式 (4 a) または (4 b) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、同一であっても異なっていてもよく、水素原子、または炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基である。)

【0013】また本発明は、前記の非水電解液を含む二次電池を提供する。

【0014】さらに本発明は、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、またはリチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化チタン、酸化ニオブ、酸化パナジウムまたはリチウムイオンのドープ・脱ドープが可能なシリコン、のいずれかを含む負極と、正極活物質として遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子材料、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、前記の非水 20電解液とを含むリチウムイオン二次電池を提供する。

[0015]

【発明実施の具体的形態】本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた二次電池について具体的に説明する。本発明に係る非水電解液は、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と、電解質とからなっており、その各々について詳述する。

【0016】スルホン酸とカルボン酸の無水物本発明で非水溶媒に含有させるスルホン酸とカルボン酸の無水物としては、一般式(1)に表わされる化合物が 30 例示される。

(化9]

$$R^{1} \longrightarrow 0 \qquad 0 \qquad R^{2} \qquad (1)$$

【0017】式(1)中、 R^1 および R^2 は、同一であっても異なっていてもよく、炭素数 $1\sim10$ の有機基である。また、 R^1 および R^2 は互いに結合していてもよい。【0018】有機基としては、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ原子を含む炭化水素基、ヘテロ原子を含むハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素などが挙げられる。

【0019】上記炭素数1~10の有機基の具体例をあげると、炭化水素基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、プチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-メチレンプロピル基、ペンチル基、1-メチルプチル基、2-メチルプチル基、1-メチルプチル基、2-メチルプロピル基、2、2-ジメチルプロピル基

などのアルキル基;ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-プテニル基、2-プテニル基、3-プテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基などのアルケニル基;エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-プチニル基、2-プチニル基、3-ブチニル基などのアルキニル基;フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビニルフェニル基、エチニルフェニル基をどのアリール基をあげることができる。

6

10 【0020】また、ハロゲン化炭化水素基として、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基などのハロゲン化アルキル基;フルオロビニルフェニル基、フルオロエチニルフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、クロロフェニル基などのハロゲン化アリール基を挙げることができる。

【0021】また、ヘテロ原子を含む炭化水素基もしくはヘテロ原子を含むハロゲン化炭化水素基としてフルオロメトキシフェニル基、ジフルオロメトキシフェニル基などを例示することができる。

【0022】前記一般式(1)において \mathbb{R}^1 および \mathbb{R}^2 が結合した構造を有するスルホン酸とカルボン酸の無水物も好適に使用することができる。このような化合物の例として、以下の一般式(2)で表される化合物を例示することができる。

【化10】

$$\begin{array}{cccc}
R^3 & 0 & & \\
0 & & & \\
R^4 & 0 & 0
\end{array}$$

【0023】式中R³およびR⁴は、同一であっても異なっていてもよく、水素、ハロゲン、または炭素数が1~20、好ましくは炭素数1~10の有機基である。また、R³およびR⁴が互いに結合して環を形成していてもよい。有機基としては、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ原子を含む炭化水素基、ヘテロ原子を含むハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。ヘテロ原子と しては、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素などが挙げられる。炭素数1~10の有機基の好ましい具体例としては、上記したのと同じ基を挙げることができる。

【0024】また、一般式(2)において、R³およびR⁴が更に結合して環を形成した構造を有するスルホン酸とカルボン酸の無水物も好適に使用することができる。このような構造を有するスルホン酸とカルボン酸の無水物の例として、下記一般式(3)で表される化合物を挙げることができる。

[0025]

0 【化11】

【0026】式(3)中、R⁵~R⁸は、同一であっても 異なっていてもよく、水素、ハロゲン、または炭素数が 1~10の有機基を表わす。有機基としては、炭化水素 基、ハロゲン化炭化水素基、ヘテロ原子を含む炭化水素 基、ヘテロ原子を含むハロゲン化炭化水素基などが挙げ られる。ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオウ、リ ン、ホウ素等が挙げられる。炭素数1~10の有機基の 好ましい具体例としては、上記したのと同じ基を挙げる ことができる。

【0027】以上例示した一般式(1)~(3)で表されるスルホン酸とカルボン酸の無水物において、該無水物の電解液への溶解性の点から、 $R^1 \sim R^8$ が炭素数 3以下の置換基であることが望ましい。

【0028】一般式(1)~(3)で表されるスルホン 酸とカルボン酸の無水物の具体的な例としては、ぎ酸メ タンスルホン酸無水物、酢酸メタンスルホン酸無水物、 トリフルオロ酢酸トリフルオロメタンスルホン酸無水 物、トリフルオロ酢酸メタンスルホン酸無水物、酢酸ト リフルオロメタンスルホン酸無水物、アクリル酸メタン スルホン酸無水物、アクリル酸トリフルオロメタンスル ホン酸無水物、プロピオール酸メタンスルホン酸無水 物、プロピオール酸トリフルオロメタンスルホン酸無水 物、酢酸エチレンスルホン酸無水物、トリフル酢酸エチ レンスルホン酸無水物、酢酸エチンスルホン酸無水物、 トリフル酢酸エチンスルホン酸無水物、スルホ安息香酸 無水物、フルオロスルホ安息香酸無水物、クロロ安息香 酸無水物、ジフルオロスルホ安息香酸無水物、ジクロロ スルホ安息香酸無水物、トリフルオロスルホ安息香酸無 水物、テトラフルオロスルホ安息香酸無水物、メチルス ルホ安息香酸無水物、ジメチルスルホ安息香酸無水物、 トリメチルスルホ安息香酸無水物、エチルスルホ安息香 酸無水物、プロピルスルホ安息香酸無水物、ビニルスル ホ安息香酸無水物、エチニルスルホ安息香酸無水物、ア リルスルホ安息香酸無水物、(トリフルオロメチル)ス ルホ安息香酸無水物、ジ(トリフルオロ)(メチル)ス ルホ安息香酸無水物、(トリフルオロメトキシ)スルホ 安息香酸無水物、(フルオロ) (メチル) スルホ安息香 酸無水物、(クロロ)(メチル)スルホ安息香酸無水 物、(フルオロ)(メトキシ)スルホ安息香酸無水物、 (クロロ) (メトキシ) スルホ安息香酸無水物、ジ(フ ルオロ)(メトキシ)スルホ安息香酸無水物、ジ(トリ フルオロ)(ビニル)スルホ安息香酸無水物、(フルオ ロ)(ビニル)スルホ安息香酸無水物、ジ(トリフルオ ロ) (エチニル) スルホ安息香酸無水物、(フルオロ)

(エチニル)スルホ安息香酸無水物などを挙げることができる。以上に例示してきたカルボン酸とスルホン酸の無水物の中で、特に一般式(3)で表される無水物であるスルホ安息香酸の誘導体が好ましい。

8

【0029】このようなスルホン酸とカルボン酸の無水物は、充電時における非水溶媒の還元分解反応を抑制する効果がある。

【0030】非水溶媒

本発明に係る非水電解液では、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒が使用される。

【0031】このような非水溶媒の好ましい例としては、下記一般式(4a)または(4b)で表される環状 炭酸エステルから選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。

【化12】

$$0 = \bigcup_{\substack{0 \\ (4a)}}^{10} R^{9} \quad 0 = \bigcup_{\substack{0 \\ (4b)}}^{11} R^{11}$$

(式 (4 a) または (4 b) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子または炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基である。)

【0032】この中でアルキル基としては、炭素数1~3のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基を例示することができる。

【0033】前記一般式(4a) または(4b) で表される環状炭酸エステルの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。

【0034】特に、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。電池寿命の向上を特に意図した場合は、特にエチレンカーボネートが好ましい。また、これら環状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0035】また、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含みうる他の非水溶媒として、鎖状炭酸エステルを挙げることができる。鎖状炭酸エステルとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。特に、粘度が低い、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好適に使用される。これら鎖状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0036】このような鎖状炭酸エステルが非水溶媒中 に含まれていると、非水電解液の粘度を低くすることが 50 可能となり、電解質の溶解度をさらに高め、常温または 低温での電気伝導性に優れた電解液とすることできる。 このため電池の低温における負荷特性のような低温特性 を改善することができる。

【0037】本発明では、非水溶媒として前記一般式 (4a) または(4b) で表される環状炭酸エステルと 前記鎖状炭酸エステルを組合せて使用してもよい。

【0038】非水溶媒の環状炭酸エステルと鎖状炭酸エ ステルの組合せとして具体的には、エチレンカーボネー トとジメチルカーポネート、エチレンカーポネートとメ チルエチルカーポネート、エチレンカーボネートとジエ チルカーポネート、プロピレンカーポネートとジメチル カーボネート、プロピレンカーボネートとメチルエチル カーボネート、プロピレンカーボネートとジエチルカー ボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネ ートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートと プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 エチレンカーポネートとプロピレンカーポネートとジエ チルカーポネート、エチレンカーポネートとジメチルカ ーポネートとメチルエチルカーポネート、エチレンカー ポネートとジメチルカーポネートとジエチルカーポネー ト、エチレンカーポネートとプロピレンカーポネートと ジメチルカーポネートとメチルエチルカーポネート、エ チレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチ ルカーポネートとジエチルカーポネートなどが挙げられ る。

【0039】本発明では特に、スルホン酸とカルボン酸の無水物と下記一般式(4a)または(4b)で表される環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルとを含む非水溶媒を使用することが望ましい。

【0040】スルホン酸とカルボン酸の無水物の添加量 30 は、それを含む非水溶媒全体(スルホン酸とカルボン酸の無水物と、非水溶媒の合計量)に対して、例えばスルホン酸とカルポン酸の無水物と、前記一般式(2a)または(2b)で表される環状炭酸エステルから選ばれた少なくとも1種および/または鎖状炭酸エステルとからなる非水溶媒のときは、スルホン酸とカルボン酸の無水物と、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルとの合計量に対して、0.001重量%以上、好ましくは0.01~10重量%、さらには0.02~5重量%、特に好ましくは0.05~2重量%、最も望ましく 40 は0.1~1重量%の量で含まれることが望ましい。

【0041】このような混合割合でスルホン酸とカルボン酸の無水物がそれを含む非水溶媒全体に含有されていると、高温保存後の負荷特性の低下を抑制することができる。

【0042】また、非水溶媒中に、前記一般式(4a)または(4b)で表される環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの混合割合は、重量比で表して、前記一般式(4a)または(4b)で表される環状炭酸エステル:鎖状炭酸エステルが、0:100~100:0、好まし

くは $5:95\sim80:20$ 、さらに好ましくは $10:90\sim70:30$ 、特に好ましくは $15:85\sim55:45$ である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができる為、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

10

【0043】本発明の非水電解液では、非水溶媒とし て、上記の非水溶媒以外に、通常電池用非水溶媒として 広く使用されている溶媒をさらに混合して使用すること も可能である。これら、含まれていてよい他の溶媒とし ては、具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロ ピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピ オン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草 酸メチルなどの鎖状エステル;リン酸トリメチルなどの リン酸エステル;1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキ シエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチ ルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エー テル:1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒド ロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3 20 -ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなどの環状 エーテル;ジメチルホルムアミドなどのアミド;メチル - N, N - ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメー ト;γ-プチロラクトン、γ-バレロラクトン、3-メチル - ァープチロラクトン、2-メチル- ァープチロラクトンなど の環状エステル:スルホランなどの環状スルホン:N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート; N-メチルピロリドンなどの環状アミド; N, N - ジメチルイ ミダゾリジノンなどの環状ウレア:4.4-ジメチル-5-メ チレンエチレンカーポネート、4-メチル-4-エチル-5-メ チレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5 -メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プチル-5 -メチレンエチレンカーポネート、4,4-ジエチル-5-メチ レンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-メ チレンエチレンカーポネート、4-エチル-4-ブチル-5-メ チレンエチレンカーポネート、4.4-ジプロピル-5-メチ レンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-メ チレンエチレンカーポネート、4,4-ジプチル-5-メチレ ンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-エチリデン エチレンカーポネート、4-メチル-4-エチル-5-エチリデ ンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル- 5-エ チリデンエチレンカーポネート、4-メチル-4-プチル-5-エチリデンエチレンカーポネート、4,4-ジエチル-5-エ チリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーポネート、4-エチル-4-ブチ ル-5-エチリデンエチレンカーポネート、4,4-ジプロピ ル-5-エチリデンエチレンカーポネート、4-プロピル-4-プチル-5-エチリデンエチレンカーポネート、4,4-ジブ チル-5-エチリデンエチレンカーポネート、4-メチル-4-ピニル-5-メチレンエチレンカーポネート、4-メチル-4-50 アリル-5-メチレンエチレンカーポネート、4-メチル-4-

11 メトキシメチル-5-メチレンエチレンカーポネート、4-メチル-4-アクリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカ ーポネート、4-メチル-4-アリルオキシメチル-5-メチレ ンエチレンカーポネートなどの環状炭酸エステル:4-ビ ニルエチレンカーポネート、4,4-ジビニルエチレンカー ポネート、4.5-ジピニルエチレンカーボネートなどのビ ニルエチレンカーボネート誘導体;4-ビニル-4-メチル エチレンカーポネート、4-ピニル-5-メチルエチレンカ ーポネート、4-ピニル-4,5-ジメチルエチレンカーポネ ート、4-ビニル-5,5-ジメチルエチレンカーボネート、4 -ビニル-4,5,5-トリメチルエチレンカーボネートなどの アルキル置換ビニルエチレンカーボネート誘導体;4-ア リルオキシメチルエチレンカーポネート、4,5-ジアリル オキシメチルエチレンカーポネートなどのアリルオキシ メチルエチレンカーポネート誘導体;4-メチル-4-アリ ルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ア リルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル 置換アリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体: 4-アクリルオキシメチルエチレンカーポネート、4,5-ア クリルオキシメチルエチレンカーポネートなどのアクリ ルオキシメチルエチレンカーポネート誘導体;4-メチル -4-アクリルオキシメチルエチレンカーポネート、4-メ チル-5-アクリルオキシメチルエチレンカーポネートな どのアルキル置換アクリルオキシメチルエチレンカーボ ネート誘導体; スルホラン、硫酸ジメチルなどのような 含イオウ化合物;トリメチルリン酸、トリエチルリン酸 などの含リン化合物;ほう酸トリメチル、ほう酸トリエ チル、ほう酸トリプチル、ほう酸トリオクチル、ほう酸 トリトリメチルシリル等の含ホウ素化合物;および下記 一般式で表わされる化合物などを挙げることができる。 HO (CH₂CH₂O) _aH, HO (CH₂CH (CH₃) O) bH, CH3O (CH2CH2O) cH, CH3O (CH 2CH (CH₃) O₁ dH, CH₃O (CH₂CH₂O) eC H₃, CH₃O {CH₂CH (CH₃) O} fCH₃, C₉H $_{19}$ PhO (CH₂CH₂O) _g {CH (CH₃) O) _hCH₃ (Phはフェニル基)、CH₃O (CH₂CH (CH₃) O}iCO(O(CH3) CHCH2)jOCH3(前記の 式中、a~fは5~250の整数、g~jは2~249

【0044】本発明では、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒、好ましくはスルホン酸とカルボン酸の無水物と、前記一般式(2a)または(2b)で表される環状炭酸エステルおよび/または前記鎖状炭酸エステルを含む非水溶媒により、電池の低温特性の向上が得られるが、溶媒の引火点の向上を目指す場合には、該非水溶媒に、上記で例示した溶媒のうち、特に、スルホラン、アプチロラクトン、メチルオキサゾリノン、リン酸トリエステルを混合することが望ましい。

の整数、5≤g+h≤250、5≤i+j≤250であ

る。)

【0045】具体的な溶媒の組み合わせとしては、エチ 50 ることもできる。 $LiMF_n+H_2O \rightarrow LiMF_{n-2}$

レンカーポネートとスルホラン、エチレンカーポネートとガンマプトロラクトン、エチレンカーポネートとリン

こカンマフトロックトン、エテレンガーホネートとリン 酸トリメチル、エチレンカーポネートとプロピレンカー ポネートとガンマプトロラクトンなどが例示される。

12

【0046】この場合は、スルホン酸とカルボン酸の無水物と、前記一般式(2a)または(2b)で表される環状炭酸エステルおよび/または前記鎖状炭酸エステルを含む非水溶媒中における鎖状の炭酸エステルの使用量は、スルホン酸とカルボン酸の無水物、環状炭酸エステルおよび前記鎖状炭酸エステルの合計量に対して、重量比で20%以下とすることが望ましい。

【0047】非水電解液

本発明の非水電解液は、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と電解質とからなっており、例えば前述したスルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒に電解質を溶解してなるものである。使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

【0.048】電解質の具体例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiC_8F_{17}SO_3$ などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。 $LiOSO_2R^{13}$ 、 $LiN(SO_2R^{14})$ (SO_2R^{15})、 $LiC(SO_2R^{16})$ (SO_2R^{17}) (SO_2R^{18})、 $LiN(SO_2OR^{19})$ (SO_2OR^{20}) (CC で、 $R^{13}\sim R^{20}$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、炭素数 $1\sim 6$ のパーフルオロアルキル基である)。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また 2 種以上を混合して使用してもよい。

30 【0049】これらのうち、特に、LiPF $_6$ 、LiBF $_4$ 、LiOSO $_2$ R 13 、LiN(SO $_2$ R 14) (SO $_2$ R 15)、LiC(SO $_2$ R 16) (SO $_2$ R 18)、LiN(SO $_2$ OR 19) (SO $_2$ OR 20) が好ましい。

【0050】このような電解質は、 $0.1\sim3$ モル/リットル、好ましくは $0.5\sim2$ モル/リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0051】本発明における非水電解液は、スルホン酸とカルボン酸の無水物を含む非水溶媒と電解質とを必須40 構成成分として含むが、必要に応じて他の添加剤等を加えてもよい。添加剤としては、先に例示した混合しても良い溶媒類の他に、フッ化水素などが挙げられる。

【0052】フッ化水素を添加剤に使用する場合、電解液への添加方法は、直接、電解液にフッ化水素ガスを所定量吹き込む方法が挙げられる。また、本発明で使用するリチウム塩がLiPF6やLiBF4などのフッ素を含むリチウム塩である場合は、下記の式に示した水と電解質の反応を利用して、水を電解液に添加し、フッ化水素を発生させて、実質的に電解液中に存在させる方法を採

O + 2 HF(ただし、Mは、P、Bなどを表し、 M= Pの時はn = 6、M = Bの時はn = 4である。)

【0053】水を電解液に添加し、間接的にHFを電解 液中に生成させる場合、水1分子からHFがほぼ定量的 に2分子生成するので、水の添加量は、所望のHF添加 **濃度にあわせて計算し添加する。具体的には、所望する** HF量の0. 45倍(重量比)の水を添加するのが好ま

【0054】電解質との反応を利用して、HFを発生さ せる化合物は、水以外にも酸性度の強いプロトン性化合 物を使用できる。このような化合物として、具体的に は、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プ ロピレングリコールなどを上げる事ができる。フッカ水 素としての添加量は0.001~0.7wt%、好まし くは0.01~0.3wt%、さらに好ましくは0.0 2~0.2wt%である。

【0055】以上のような本発明に係る非水電解液は、 リチウムイオン二次電池用の非水電解液として好適であ るばかりでなく、一次電池用の非水電解液としても用い ることができる。

【0056】二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極と、正極と、 前記の非水電解液とを基本的に含んで構成されており、 通常、負極と正極との間にセパレータが設けられてい る。

【0057】負極を構成する負極活物質としては、金属 リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドープ・脱 ドープすることが可能な炭素材料、リチウムイオンをド ープ・脱ドープすることが可能な酸化スズ、酸化ニオ ブ、酸化パナジウム、リチウムイオンをドープ・脱ドー プすることが可能な酸化チタン、またはリチウムイオン をドープ・脱ドープすることが可能なシリコンのいずれ を用いることができる。これらの中でもリチウムイオン をドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料が好まし い。このような炭素材料は、グラファイトであっても非 晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボン ブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛など が用いられる。

【0058】負極活物質として、特にX線解析で測定し た(002)面の面間隔(d002)が0.340nm 40 以下の炭素材料が好ましく、密度が1.70g/cm³ 以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する髙結晶性 炭素材料が望ましい。このような炭素材料を使用する と、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0059】正極を構成する正極活物質としては、Mo S2、TiS2、MnO2、V2O5などの遷移金属酸化物ま たは遷移金属硫化物、LiCoO2、LiMnO2、LiMn2 O4、LiNiO2、LiNixCo1-xO2などのリチウム と遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリ

ン、ジメルカプトチアジアゾール/ポリアニリン複合体 などの導電性髙分子材料等が挙げられる。これらの中で も、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好 ましい。負極がリチウム金属またはリチウム合金である 場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。ま た、正極として、リチウムと遷移金属の複合酸化物と炭 素材料との混合物を用いることもできる。

14

【0060】セパレータは正極と負極を電気的に絶縁し かつリチウムイオンを透過する膜であって、多孔性膜や 高分子電解質が例示される。多孔性膜としては微多孔性 ポリマーフィルムが好適に使用され、材質としてポリオ レフィンやポリイミド、ポリフッ化ビニリデンが例示さ れる。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好まし く、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポ リプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフ ィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示するこ とができる。高分子電解質としては、リチウム塩を溶解 した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等が挙げられ る。本発明の電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解 質を得る目的で使用しても良い。

【0061】このような非水電解液二次電池は、円筒 型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形 成することができる。しかし、電池の基本構造は形状に よらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことが できる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造につい て説明するが、各電池を構成する負極活物質、正極活物 質およびセパレータは、前記したものが共通して使用さ れる。

【0062】例えば、円筒型非水電解液二次電池の場合 には、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、 正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、非水 電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の 上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されてい る。

【0063】また、本発明に係る非水電解液二次電池 は、コイン型非水電解液二次電池にも適用することがで きる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円 盤状正極、およびステンレス、またはアルミニウムの板 が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納 されている。

[0064]

【実施例】以下に実施例によって、本発明をより詳細に 説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限さ れるものではない。

【0065】 (実施例1~4)

1. 電池の作製

<非水電解液の調製>エチレンカーポネート(EC)と メチルエチルカーポネート (MEC) を、EC: MEC =4:6 (重量比)の割合で混合し、次にこの非水溶媒 チオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセ 50 に対して、スルホ安息香酸無水物を、EC、MECおよ びスルホ安息香酸無水物の合計量に対して、スルホ安息香酸無水物がそれぞれ0.2重量%(実施例1)、0.5重量%(実施例2)、1重量%(実施例3)および2重量%(実施例4)となるように添加した。次に電解質であるLiPF6を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル/リットルとなるように非水電解液を調製した。

【0066】〈負極の作製〉天然黒鉛(中越黒鉛社LF 18A)87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン (PVDF) 13重量部を混合し、溶剤のN-メチルピ ロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製し た。次に、この負極合剤スラリーを厚さ18μmの帯状 銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成型 し、これを14mmの円盤状に打ち抜いて、コイン状の 天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは1 10ミクロン、重量は20mg/ $\Phi14$ mmであった。 【0067】<LiCoO2電極の作製>LiCoO 2 (本荘FMCエナジーシステムズ社製 HLC-21) 90重量部と、導電剤の黒鉛6重量部及びアセチレンプ ラック1重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン3重量 20 部を混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、 LiCoO2合剤スラリーを調製した。このLiCoO2 合剤スラリーを厚さ20ミクロンのアルミ箔に塗布、乾 燥させ、圧縮成型し、これをΦ13mmにうちぬき、L iCoO2電極を作製した。このLiCoO2合剤の厚さ は90ミクロン、重量は35mg/Φ13mmであっ

【0068】〈電池の作製〉直径14mmの天然黒鉛電極、直径13mmのLiCoO2電極、厚さ 25μ m、直径16mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータを、ステンレス製の2032サイズの電池缶内に、天然黒鉛電極セパレーター、LiCoO2電極の順序で積層した。その後、セパレータに前記非水電解液0.03mlを注入し、アルミニウム製の板(厚さ1.2mm、直径16mm、およびバネを収納した。最後に、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型電池を作製した。

【0069】2.電池特性の測定

〈負荷特性指標〉前述のように作製したコイン電池を使用し、この電池を0.5mA定電流4.2V定電圧の条件で、4.2V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで充電し、その後、1mA定電流3.0V定電圧の条件で、3.0V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで放電した。次に、この電池を1mA定電流3.85V定電圧の条件で、3.85V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで充電した。その後、この電池を、60℃の恒温槽で24時間高温保持(エージングと

呼ぶ)を行なった。

【0070】高温保持後、1mAの定電流・定電圧条件で、終了条件を定電圧時の電流値0.05mAとして、4.2V~3.0Vの充放電を一回行ない放電容量を測定した(低負荷放電容量とする。)。次に、同様の条件で4.2Vに充電した後、10mA定電流、電池電圧が3.0Vになった時点で放電を終了する条件で放電を行い、放電容量を測定した(高負荷放電容量とする)。そして、この時の低負荷放電容量に対する高負荷放電容量の比率をもとめ、「負荷特性指標」と定めた。

16

【0071】<電池の抵抗>また、上記高温保持後、放電開始から2分後の電池電圧の変化から、「電池の抵抗」を求めた。

【0072】<残存率>さらに、この電池を再度4.2 Vに充電し充電容量を測定した後、60℃で7日間高温 保存(「高温保存」と呼ぶ)を行い、高温保存後に3. 0Vまで放電し残存容量を測定した。この時、電池の自 己放電性を表わす指標として、充電容量に対する残存容 量の割合を求め、これを「残存率」と名付けた。

(7) 【0073】〈高温保存後の負荷特性指標〉またさらに、この後にエージング時と同じ方法で「高温保存後の負荷特性指標」を測定した。

【0074】3. 測定結果

上記電気特性の測定結果を表1に示した。

【0075】(比較例1)実施例1における<非水電解液の調製>において、スルホ安息香酸無水物の添加を省略するほかは全く同様にして電池を作製し、電池特性を測定した。測定結果を表1に示した。

【0076】 (実施例5および6)

30 〈非水電解液の調製〉エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を、EC:MEC = 4:6 (重量比)の割合で混合し、次にこの非水溶媒に対して、スルホ安息香酸無水物を、EC、MECおよびスルホ安息香酸無水物の合計量に対して、スルホ安息香酸無水物がそれぞれ0.5重量%(実施例5)および1重量%(実施例6)となるように添加した。次に電解質であるLiPF6を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル/リットルとなるように非水電解液を調製した。

40 【0077】得られた非水電解液に、フッ化水素が0. 1重量%生成するように水分を添加し、電解液中でフッ 化水素を生成させた。フッ化水素の定量は、水を添加し て3日後にアルカリによる滴定で行なった。

【0078】このようにして得られた非水電解液を用いるほかは、実施例1とまったく同様にして、電池を作製し、電池特性を測定した。測定結果を表1に示した。

[0079]

【表1】

	添加剂		負荷特性指標				
	スルホ安息 香融無水物 %	フッ化水業 %	高温保存 前 %	高温保存 後 %	抵抗	残存率	
実施例 1	0.2	0	53	39	38	68	
実施例 2	0.5	0	59	58	35	67	
実施例3	1	0	52	53	37	61	
実施例4	2	0	46	46	43	58	
比較例1	0	0	11	22	66	64	
実施例 5	0.5	0.1	48	48	34	66	
実施例 6	1	0.1	44	48	41	63	

【0080】以上のように、スルホン酸とカルボン酸の 無水物を含む電解液を使用することによって、保存後の 負荷特性指標の低下を抑制し、電池抵抗を低くする事が できた。

[0081]

【発明の効果】本発明の非水電解液を使用することによ って、高温保存を行なった後でも負荷特性の低下、電池 抵抗の上昇を抑制された非水電解液二次電池を得ること ができる。この非水電解液は、リチウムイオン二次電池 用の電解液として特に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H024 AA01 AA02 AA03 AA07 AA12

FF11 FF14 FF15 FF18 FF32

FF38 HH00 HH02 HH13

5H029 AJ02 AJ04 AK02 AK03 AK05

AK06 AK16 AK18 AL02 AL06

AL07 AL08 AL12 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 DJ09 EJ11

HJ01 HJ02 HJ13

5H050 AA02 AA06 AA09 BA16 BA17

CA05 CA08 CA09 CA11 CA14

CA20 CA22 CA29 CB02 CB05

CB07 CB08 CB09 CB12 DA03

DA13 EA22 EA25 HA01 HA02

HA13